

明 細 書

含フッ素重合体製造方法及び含フッ素重合体物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素重合体製造方法及び含フッ素重合体物に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素重合体は、乳化重合法により重合する場合、過硫酸塩等の重合開始剤に由来して、その主鎖末端にカルボキシル基を形成する。このカルボキシル基は、熱的に不安定であり、熔融成形時に分解して、揮発性物質を生じ、成形性を悪化させることから、成形に供する前に不安定な末端基を安定化しておく必要がある。

[0003] カルボキシル基を持つ含フッ素重合体の安定化方法としては、重合上がりの粉末に水を添加し、高温で加熱する方法が古くから知られている(例えば、特許文献1参照)。この文献では、アルカリ金属を添加することにより安定な $\text{—CF}_2\text{H}$ への変換が促進され、アルカリ金属がない状態でも $\text{—CF}_2\text{H}$ に変換されるとしている。しかしながら、この方法では $\text{—CF}_2\text{H}$ に変換されないカルボキシル基が多数残存する問題があった。

[0004] カルボキシル基を $\text{—CF}_2\text{H}$ に安定化する方法としては、また、二軸押出機内にて空気と水とを導入して熔融混練する方法が知られている(例えば、特許文献2、特許文献3参照)。これらの方法では $\text{—CF}_2\text{H}$ への変換率が極めて高いものの、得られるペレットに微量ではあるが金属分が残留する問題がある。また、特許文献3の方法では、含フッ素重合体のメルトフローレート[MFR]を高くすれば末端基数が増加するのでアルカリの添加量を増やさないと $\text{—CF}_2\text{H}$ への安定化が不十分になるという問題があった。

[0005] 残留金属は高い加工温度において含フッ素重合体の劣化および分解をもたらす可能性がある。この分解は変色および劣化ならびにノズルの閉塞をもたらす可能性がある。これらは電線成形においてはノズル出口の表面に分子フラクションを起こし、工程にマイナスの影響を与える。被覆の切れ目または割れ目である、いわゆるコーンブレイクも起こり得る。コーンブレイクが発生すると被覆プロセスの停止、再稼動が不可

欠となり、またシステムが再び平衡に達するまでの時間またなければならない。このことは長い稼動時間の達成を困難にするし、生産性を悪化させる(例えば、特許文献4参照。)。

- [0006] アルカリ金属等の金属を用いることなくカルボキシル基を安定化する方法として、重合上がりの含フッ素重合体をフッ素ガスで処理する方法が提案されている(例えば、特許文献5参照。)。しかしながら、この方法は、フッ素化設備やフッ素ガスを除害する設備を要し、フッ素ガス自体毒性が高く安全性の点で問題があった。

特許文献1:特公昭37-3127号公報

特許文献2:特開平12-198813号公報

特許文献3:国際公開第01/018076号パンフレット

特許文献4:特表2002-535456号公報

特許文献5:特公昭46-23245号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、末端基の安定性が高く、成形性に優れた含フッ素重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、特定不安定末端基(P)を有する溶融加工可能な含フッ素重合体(A)を安定化处理領域を含む混練機内で溶融混練することにより上記特定不安定末端基(P)が $\text{-CF}_2\text{H}$ に変換されてなる含フッ素重合体(B)を製造する含フッ素重合体製造方法であって、上記特定不安定末端基(P)は、アルコキシカルボニル基、フルオロアルコキシカルボニル基及び／又はカルボキシル基4級窒素化合物塩であり、上記溶融混練は、アルカリ金属元素若しくはアルカリ土類金属元素の不存在下又は存在下に行うものであり、上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素は、質量が溶融混練物の2ppm以下であり、上記安定化处理領域内における溶融混練は、水存在下に行うものであることを特徴とする含フッ素重合体製造方法である。

- [0009] 本発明は、含フッ素重合体からなる含フッ素重合体物であって、上記含フッ素重合体は、(1)テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド

及びクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体からなる含フッ素共重合体、(2)クロロトリフルオロエチレン単独重合体、並びに／又は、(3)ビニリデンフルオライド単独重合体であり、上記含フッ素共重合体は、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及び／若しくはエチレンを重合してなるか又はならないものであり、上記含フッ素重合体は、ポリマー鎖末端が $-\text{CF}_2\text{H}$ 及び炭素原子 10^6 個あたり20個以下である不安定末端基(Q)であり、上記含フッ素重合体物は、更に、アルカリ金属元素及び／若しくはアルカリ土類金属元素からなる金属残留物を含有しているか又は含有していないものであり、上記アルカリ金属元素及び／若しくはアルカリ土類金属元素は、質量が上記含フッ素重合体物の2ppm以下であることを特徴とする含フッ素重合体物である。

以下に本発明を詳細に説明する。

[0010] 本発明の含フッ素重合体製造方法は、特定不安定末端基(P)を有する熔融加工可能な含フッ素重合体(A)を安定化処理領域を含む混練機内で熔融混練することにより上記特定不安定末端基(P)が $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換されてなる含フッ素重合体(B)を製造する含フッ素重合体製造方法である。

[0011] 上記含フッ素重合体(A)は、熔融加工可能であり、特定不安定末端基(P)を有する含フッ素重合体である。

[0012] 上記特定不安定末端基(P)は、アルコキシカルボニル基、フルオロアルコキシカルボニル基及び／又はカルボキシ基4級窒素化合物塩である。

上記アルコキシカルボニル基としては、 $-\text{COOR}$ [Rは、炭素数1〜10のアルキル基]で表される基が好ましく、上記Rとしては、炭素数1〜5のアルキル基が好ましく、炭素数1〜3のアルキル基がより好ましく、 $-\text{CH}_3$ が更に好ましい。

上記フルオロアルコキシカルボニル基としては、 $-\text{COORf}$ [Rfは、炭素数1〜10のフルオロアルキル基]で表される基が好ましく、上記Rfとしては、炭素数1〜5のフルオロアルキル基が好ましく、炭素数1〜3のフルオロアルキル基がより好ましく、 $-\text{CF}_3$ が更に好ましい。上記Rfとしてのフルオロアルキル基は、炭素原子に結合している水素原子の少なくとも1個がフッ素原子に置換されてなるアルキル基であり、パーフルオロアルキル基であってもよい。

上記カルボキシル基4級窒素化合物塩は、カルボキシレート基 $[-COO^-]$ と1価の陽イオンである窒素化合物とがイオン対を形成してなる基である。上記カルボキシル基4級窒素化合物塩としては、 $-COONHR^1R^2R^3$ [R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なり、H、炭素数1〜2のアルキル基若しくは炭素数1〜2のフルオロアルキル基]で表される基が好ましく、このような基としては、例えば、 $-COONH_4$ 、 $-COONH(C_2H_5)_3$ 等が挙げられる。上記カルボキシル基4級窒素化合物塩は、水存在下で電離していてもよい。

上記特定不安定末端基(P)は、上記含フッ素重合体(A)1分子中に2種以上が存在していてもよいが、調製容易である点で、1分子中に1種が存在していることが好ましい。上記特定不安定末端基(P)は、また、上記含フッ素重合体(A)分子間で異なる種類が存在していてもよいが、調製容易である点で、同じ種類が各含フッ素重合体(A)分子中存在していることが好ましい。

上記特定不安定末端基(P)としては、上記アルコキシカルボニル基、上記フルオロアルコキシカルボニル基が好ましく、上記アルコキシカルボニル基がより好ましい。

[0013] 上記特定不安定末端基(P)は、重合過程で主鎖末端又は側鎖末端に生成し得る $-COOM$ (上記Mは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)から変換することにより得ることができ、この変換の方法としては特に限定されず、例えば、それぞれアルコール、フルオロアルコール、アンモニア等を作用させる等の従来公知の方法を用いることができる。上記 $-COOM$ は、通常、乳化重合過程において生成する。

[0014] 上記含フッ素重合体(A)は、上記特定不安定末端基(P)を有するものであることに加えて、熔融加工可能であるものであれば特に限定されないが、好ましくは、(1)テトラフルオロエチレン[TFE]、ヘキサフルオロプロピレン[HFP]、ビニリデンフルオリド[VdF]及びクロロトリフルオロエチレン[CTFE]よりなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体からなる含フッ素共重合体、(2)クロロトリフルオロエチレン単独重合体[PCTFE]、並びに／又は、(3)ビニリデンフルオリド単独重合体[PVdF]である。上記(1)含フッ素共重合体は、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)[PAVE]及び／若しくはエチレン[Et]を重合してなるか又はならないものである。

上記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては特に限定されず、例えば、パ

ーフルオロ(メチルビニルエーテル) [PMVE]、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE]等が挙げられるが、なかでも、耐熱性に優れる点で、PPVEが好ましい。上記PAVEとしては、上記(1)含フッ素共重合体を製造するに際し1種又は2種以上を用いることができる。

[0015] 上記(1)含フッ素共重合体としては特に限定されず、例えば、TFE/HFP共重合体[FEP]、TFE/HFP/PAVE共重合体等のFEP系共重合体;TFE/PMVE共重合体[MFA]、TFE/PPVE共重合体[PFA]等のTFE/PAVE系重合体;Et/TFE共重合体[ETFE]等のETFE系重合体;Et/CTFE共重合体[ECTFE]等のECTFE系重合体;TFE/VdF共重合体等が挙げられる。

[0016] 上記(1)含フッ素重合体としては、TFEとHFPとからなる含フッ素共重合体であることが好ましい。

上記TFEとHFPとからなる含フッ素共重合体は、少なくともTFEとHFPとを重合したものであって、TFEとHFP以外にPAVE及び/若しくはEtを重合して得られたものであってもよく、好ましくは、TFE/HFP共重合体[FEP]、TFE/HFP/PAVE共重合体等のFEP系共重合体である。

[0017] 上記TFEとHFPとからなる含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン単位75〜95質量%、ヘキサフルオロプロピレン単位5〜20質量%、及び、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位0〜5質量%からなる含フッ素共重合体であることが好ましい。

上記「テトラフルオロエチレン単位」、「ヘキサフルオロプロピレン単位」、及び、「パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位」は、含フッ素共重合体の分子構造上の一部であって、それぞれTFE、HFP、PAVEに由来する部分である。

上記テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位及びパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位の合計は、100質量%である。上記TFEとHFPとからなる含フッ素共重合体は、分子構造上にパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位を必ずしも有していなくともよい。

[0018] 本発明の含フッ素重合体製造方法において、上記溶融混練は、アルカリ金属元素若しくはアルカリ土類金属元素の不存在下又は存在下に行うものである。本発明の

含フッ素重合体製造方法によれば、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の不存在下であっても上記特定不安定末端基(P)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換する安定化反応を十分に進行させることができる。しかしながら、反応性制御の点で、アルカリ金属元素を有する化合物又はアルカリ土類元素を有する化合物を混練機に投入することやアルカリ金属元素を有する化合物又はアルカリ土類元素を有する化合物を混練機に投入する前の重合体に予め添加する方法を排除するものではない。

上記アルカリ金属元素を有する化合物又はアルカリ土類元素を有する化合物としては特に限定されず、例えば、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水酸化物；硫酸カリウム等の硫酸塩；硝酸カリウム等の硝酸塩等が挙げられる。

- [0019] 上記溶融混練において、上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素は、質量が溶融混練物の2ppm以下であるものである。上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の濃度の好ましい上限は、1.5ppm、より好ましい上限は、1ppm、更に好ましい上限は、750ppb、特に好ましい上限は、350ppb未満である。

本明細書において、上記「溶融混練物」は、混練機内にあるものであって、含フッ素重合体(A)と上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類元素2ppm以下とからなるものである。上記溶融混練物は、混練機内にあるものであれば、後述する可塑化領域、安定化処理領域又は脱揮領域の何れにあるものであるかを問わない。

本発明の含フッ素重合体製造方法は、上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の不存在下であっても上述の安定化反応を行わせることができるものである。で、上記安定化反応を行わせるために上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を添加する必要がある。上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素は、上記安定化反応を行わせるために添加しない場合、上記溶融混練物中には、全く含まれないか又は重合開始剤等の添加剤に由来するものが含まれるのみとなり、後者であっても含有濃度は上述のように質量が溶融混練物の2ppm以下である。

- [0020] 上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の質量は、溶融混練物の温度372℃、荷重5.0kgの条件下におけるメルトフローレート[MFR]が16(g/10分)以上であるとき、上記溶融混練物の2ppm以下であることが好ましく、上記溶融混練物の

温度372℃、荷重5.0kgの条件下におけるMFRが10(g/10分)以上であるとき、上記熔融混練物の1ppm以下であることが好ましい。

上記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の質量は、上記MFRの値によらず350ppb未満であることが好ましい。

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属の濃度は、原子吸光分析法により測定して得られる値である。

[0021] 本発明の含フッ素重合体製造方法において用いられる混練機としては、スクリー型押出機であることが好ましく、また、多軸型混練機が好ましい。上記多軸型混練機としては、例えば、二軸スクリー型押出機、有効容積率が極めて小さいニーダー等が挙げられる。これらのうち滞留時間分布が狭く連続操作が可能でメルトシーラにより反応部の圧力を高めることができる点から二軸スクリー型押出機が好ましい。

上記二軸スクリー型押出機としては、動力係数Kが6000を下回るものを使用してもよいが、処理時間を短縮するために動力係数が好ましくは6000以上、より好ましくは10000以上のものが採用される。

[0022] 本発明に用いる二軸スクリー型押出機としては、脱揮孔を有し脱揮装置を備えたベント型押出機を用いることができる。ベント型押出機は、投入した樹脂を加熱して熔融状態にする可塑化領域、熔融混練を行い特定不安定末端基(P)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換する安定化処理領域、及び、特定不安定末端基(P)の分解等によって生じた高温揮発成分を除去する脱揮領域からなる。

[0023] 可塑化領域における加熱の温度、時間等の条件としては、特定不安定末端基(P)を有する熔融加工可能な含フッ素重合体(A)が熔融状態となるのであれば特に限定されない。

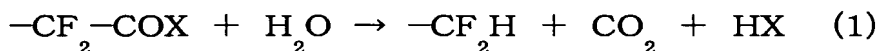
[0024] 上記可塑化領域の後半部分には、脱揮孔を設け、常圧下又は減圧下に揮発性成分の少なくとも一部を除去することが好ましい。この段階で除去しておくこと、後述する安定化処理領域における揮発性成分の分圧を下げることができ、安定化処理を効率よく進めることができる。

[0025] 安定化処理領域は、推進力がないニーディングディスクを用いて形成したものが好ましい。安定化処理領域は、例えば、上記可塑化領域直後のスクリー部分に、圧力

を容易に上げることができるニーディングディスクやシーリング等を用いて構成することができる。

- [0026] 本発明の含フッ素重合体製造方法において、上記安定化処理領域内における溶融混練は、水存在下に行うものである。

上記特定不安定末端基(P)は、水存在下で加熱すると、下記反応式(1)



($-\text{COX}$ は、上記特定不安定末端基(P)を表す。)で表される反応により、安定な末端基 $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換することができる。

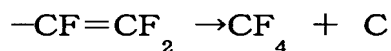
本明細書において、上記「水存在下」とは、 H_2O の存在下を意味する。上記「水存在下」は、上記反応を進行し得るものであれば特に限定されず、例えば、純水、イオン交換水等やスチーム状態の水を導入した状態であってよいし、処理される含フッ素重合体に同伴されるものであってもよい。本明細書において、上記「水存在下」とするために安定化処理領域内に導入する H_2O 又は H_2O を含有するものを、以下、単に「水」ということがある。

- [0027] 上記安定化処理領域内における溶融混練を水存在下に行うために必要な水の量としては、上記特定不安定末端基(P)の数と同数の水分子があれば理論的には安定化することができるが、実際には過剰量、例えば、10倍量以上の量を供給することが好ましい。

- [0028] 上記安定化処理領域内における溶融混練は、水存在下に行うことに加え、更に、酸素ガスの存在下に行うことが好ましい。

上記酸素ガスは、溶融混練物中にカーボンが生成した場合であってもこのカーボンを燃焼し、得られる含フッ素重合体(B)の着色を抑制することができる。

上記カーボンは、例えば、下記反応式



に示す $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 基の解重合反応により生成する。

上記 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 基は、含フッ素重合体(A)主鎖中の不安定な結合、例えば、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)同士の結合が混練機内で剪断力により切断されることにより生じる。

上記安定化処理領域内において、上記溶融混練物は、上述した含フッ素重合体(A)とアルカリ金属又はアルカリ土類金属2ppm以下と、水とからなるものである。上記溶融混練物は、更に、所望により上記酸素とからなるものであってもよい。

- [0029] 上記酸素ガスは、また、上記特定不安定末端基(P)に対して不活性な気体であり、溶融混練の過程で、上記特定不安定末端基(P)が分解することにより生じた二酸化炭素、アルコール、フルオロアルコール、パーフルオロメタン、アンモニア、溶融混練物中に含まれ得る低分子量体等の高温揮発成分の脱揮効率を向上させることができる。

上記「酸素ガスの存在下」は、酸素ガスのみであってもよいが、例えば、酸素ガスが10〜30容量%程度の濃度となるように、上記特定不安定末端基(P)に対して不活性な希釈用気体を用いて希釈したものが好ましい。上記希釈用気体としては特に限定されず、例えば、窒素、アルゴン等が挙げられる。

上記「酸素ガスの存在下」とは、経済性の点で、通常、空気の下を意味する。

- [0030] 上記安定化処理領域は、内部の圧力を高めることが好ましい。圧力を高めることにより除去する高温揮発成分の分圧を下げたり、所望により導入する酸素が溶融混練物内へ浸透することを促進したりすることができ、その結果、高温揮発成分の除去効率を高めることができる。

- [0031] 上記安定化処理領域における圧力としては、絶対圧力が大気圧を超えるものであることが好ましく、通常、大気圧を超え、12MPa以下である。大気圧未満であると、上記溶融混練を酸素の存在下に行う場合、溶融混練物と酸素との接触混合が不十分となる場合がある。12MPaを超えると、加圧分に見合った脱揮効果が得られにくい。安定化処理領域の絶対圧力の好ましい下限は、0.2MPa、より好ましい下限は、0.3MPa、好ましい上限は、10MPa、より好ましい上限は、7MPaである。安定化処理領域における絶対圧力は、上述の酸素を導入する場合、脱揮効率向上の点で、安定化処理領域における上記不活性気体の蒸気圧以上であることが好ましい。

- [0032] 上記安定化処理領域において、加圧状態を維持する時間としては特に限定されず、設定温度、上述の不活性気体の存否や存在量、ベント型押出機の構造等にもよるが、通常、10分間未満である。10分間以上であると、剪断力が多く加えられてしまい、

溶融混練物が劣化する傾向にある。

- [0033] 上記安定化処理領域の設定温度は、280〜430℃であることが好ましい。

280℃未満であると、溶融が不十分となり、溶融混練物の表面更新や、水又は所望により導入する酸素との混合が不十分となり、脱気を促進しにくい。430℃を超えると、得られる含フッ素重合体(B)の品質劣化を招く場合がある。より好ましい下限は、330℃、より好ましい上限は、410℃である。

- [0034] 上記脱揮領域の絶対圧力は、溶融混練物の溶融状態や混練機のスクリー回転数等の運転条件により異なるが、排気ノズルに溶融混練物が侵入しない程度に減圧することが好ましく、絶対圧力が0.01〜0.1MPaの範囲であればよい。例えば、0.05MPaとすることができる。

上記脱揮領域の温度は、通常、130〜300℃が好ましい。130℃未満であると、溶融混練物の粘度が高く、攪拌が困難となりやすく、300℃を超えると、溶融混練物の分解が起こり品質を低下させる場合がある。より好ましい下限は、250℃、より好ましい上限は、275℃である。

- [0035] 本発明の含フッ素重合体製造方法は、上記溶融混練により、上記含フッ素重合体(B)を製造するものである。上記含フッ素重合体(B)は、含フッ素重合体(A)における特定不安定末端基(P)が $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換されたものである。上記含フッ素重合体(B)は、通常、上記含フッ素重合体(A)と同じ重合組成を有し、溶融加工可能である含フッ素重合体である。上記重合組成は、含フッ素重合体(A)について上述したように、単量体の種類とその重合比率とにより表される。

- [0036] 上記含フッ素重合体(B)は、含フッ素重合体(A)における特定不安定末端基(P)の全量が $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換されたものであることが好ましいが、上記溶融混練の条件により、微量の特定不安定末端基(P)が $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換されずに残存しているものであってもよい。上記特定不安定末端基(P)は、フルオロポリマーの不安定末端基として従来知られている $-\text{COF}$ や $-\text{COOM}$ (Mは、上記定義されたものと同じ。)に比べて安定であるので、本発明の含フッ素重合体製造方法における溶融混練によって仮に $-\text{CF}_2\text{H}$ に100%変換されなかった場合であっても、得られる含フッ素重合体(B)は熱安定性が比較的高い。従って、溶融混練の条件に多少のブレがあっても、得られる

含フッ素重合体(B)を用いて成形してなる成形品の品質には大きなバラツキは生じにくいという利点がある。

[0037] 本発明の含フッ素重合体製造方法は、得られた含フッ素重合体(B)に対して、フッ素ガス等のフッ素ラジカル生成物質を用いた安定化処理を行うことを要しないが、フッ素ラジカル生成物質を用いた安定化処理を行うことを排除するものではない。

[0038] 上記脱揮領域を経て排出された含フッ素重合体(B)からなる吐出物は、ストランドカット、ホットカット等の方法でペレットの形に調製してもよいし、用途に合わせて直接フィルムやチューブに成形することも可能である。

上記含フッ素重合体(B)は、熔融成形に供しても、得られる成形品に気泡や空隙が生じにくく、安定化処理領域内における熔融混練を酸素の存在下に行った場合、着色も生じにくいものである。

[0039] 上記含フッ素重合体製造方法によって製造された含フッ素重合体もまた、本発明の一つである。本発明の含フッ素重合体、即ち、上記含フッ素重合体製造方法によって製造された含フッ素重合体は、上述の含フッ素重合体(B)である。

[0040] 本発明の含フッ素重合体は、メルトフローレート[MFR]が12〜37(g/10分)であることが好ましい。12(g/10分)未満であると、例えば電線被覆に用いる場合、メルトフラクチャーに起因するコーンブレイクやスパークアウトが観察される場合があり、被覆速度の高速化が困難になる場合がある。MFRのより好ましい下限は、16(g/10分)、更に好ましい下限は、21(g/10分)、より好ましい上限は、34(g/10分)である。

上記MFRは、ASTM D 1238に準拠して、温度372℃、荷重5.0kgの条件下で測定し得られる値である。

[0041] 本発明の含フッ素重合体は、電線等の芯線の被覆材として用いる場合、ストリップ試験の接着強度を1.2kg以上にすることができる。接着強度の好ましい下限は、1.5kg、より好ましい下限は、1.7kgである。

本発明の含フッ素重合体は、鎖末端が $\text{—CF}_2\text{H}$ であるので、末端官能基が —CF_3 であるようなフッ素系重合体に比べて他材との接着性に優れているといえる。

[0042] 上記ストリップ試験は、以下のように行う。

まず芯線〔芯線規格:AWG24、芯線径:20.1mil(=約0.51mm)〕を用意し、被覆材の厚みが7.5mil(約0.19mm)、被覆電線外径が35.1mil(約0.89mm)となるように被覆速度2400フィート／分で押出被覆を行い、被覆線を得る。

試験試料としては、得られた被覆線を長さ15cmに切断し、端から7.5cmを残し7.5cmの絶縁体を剥ぐことにより、試料が被覆部7.5cm及び裸芯線部7.5cmからなるようにしたものを用いる。

測定装置には、Instron社製の引張試験機4301型と、図1の模式図に示す円柱形の穴を有する円柱形の穴を持つ金属板とを使用する。

- [0043] 図1の金属板を引張試験機の固定側のチャック(この場合は下部チャック)に固定する。固定する際、円柱形の穴が引張り方向に並行になるようにする。作製された試験試料は固定された金属板の穴の下端から上端に通す。裸芯線部が金属板の穴より上部にあり、被覆部は穴より径が大きいので下部にある状態である。穴の上部に出ている裸芯線を移動側のチャック(この場合は上部チャック)に挟み、50mm／分の速度で上方に引っ張る。芯線が円柱形の穴より小さいため、芯線のみが引っ張られ、上記被覆材は剥離するが、この時に測定される力を読み取る。試験は5試料測定し、測定値の最大値、最小値を除いた3試料の平均を計測する。

- [0044] 本発明の含フッ素重合体物は、含フッ素重合体からなるものである。

上記「含フッ素重合体物」は、実質的に含フッ素重合体からなるものである。

上記「実質的に含フッ素重合体からなる」とは、上記含フッ素重合体が含フッ素重合体物の50質量%以上であることを意味する。

本発明の含フッ素重合体物は、本発明の含フッ素重合体製造方法により得られたものである必要はないが、本発明の含フッ素重合体製造方法により容易に得ることができる。

- [0045] 本発明の含フッ素重合体物において、上記含フッ素重合体は、本発明の含フッ素重合体製造方法により得られた含フッ素重合体(B)である必要はないが、含フッ素重合体(B)であることが好ましい。上記含フッ素重合体の重合組成は、好ましくは、含フッ素重合体(B)、即ち、含フッ素重合体(A)と同様に、(1)テトラフルオロエチレン[TFE]、ヘキサフルオロプロピレン[HFP]、ビニリデンフルオライド[VdF]及びクロロトリ

フルオロエチレン[CTFE]よりなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体からなる含フッ素共重合体、(2)クロロトリフルオロエチレン単独重合体[PCTFE]、並びに／又は、(3)ビニリデンフルオリド単独重合体[PVdF]であり、上記含フッ素共重合体は、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)[PAVE]及び／若しくはエチレン[Et]を重合してなるか又はならないものである。

本発明の含フッ素重合体物において、上記含フッ素重合体としては、TFEとHFPとからなる含フッ素共重合体が好ましい。

また、該TFEとHFPとからなる含フッ素共重合体としては、TFE、HFP及びPAVEからなる含フッ素共重合体が好ましく、TFE単位75〜95質量%、HFP単位5〜20質量%、及び、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位0〜5質量%からなる含フッ素共重合体であることがより好ましい。

[0046] 上記含フッ素重合体は、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{H}$ 及び炭素原子 10^6 個あたり20個以下の不安定末端基(Q)とを有するものである。

上記不安定末端基(Q)は、 $-\text{CF}_2\text{H}$ に比べて熱安定性が低い官能基である。上記不安定末端基(Q)としては、例えば、上記特定不安定末端基(P)； $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ； $-\text{COF}$ ； $-\text{COOH}$ ； $-\text{COOH}$ のアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

上記含フッ素重合体において、上記不安定末端基(Q)の炭素原子 10^6 個あたりの個数の好ましい上限は、15個、より好ましい上限は、10個であり、下限は0個とすることができる。

[0047] 上記含フッ素重合体は、懸濁重合、乳化重合等の従来公知の重合方法により得ることができるが、懸濁重合で得られた含フッ素重合体は低分子量成分等を含有しやすい。上記低分子量成分は、高温下で行う熔融成形においては揮発物質となる可能性もあり、上記含フッ素重合体は、乳化重合により得られたものであることが好ましい。

[0048] 乳化重合で得られた重合反応生成ポリマーは、重合開始剤に由来するカルボキシル基 $[-\text{COOH}]$ 等の不安定末端基を有するが、本発明の含フッ素重合体製造方法のように、上記不安定末端基(Q)をアルコキシカルボニル基、フルオロアルコキシカ

ルボニル基及び／又はカルボン酸の4級窒素化合物塩に変換したうえで、安定化処理領域を含む混練機内で熔融混練を行うことにより、ポリマー鎖末端を安定な $-\text{CF}_2\text{H}$ へ容易に変換することができる。本発明の含フッ素重合体物における上記含フッ素重合体は、例えば上記本発明の含フッ素重合体製造方法を用いて得ることにより、乳化重合により得られたものであっても、上述のポリマー鎖末端を有することができる。

[0049] 上記含フッ素重合体物は、上記含フッ素重合体からなるものであり、更に、アルカリ金属元素及び／若しくはアルカリ土類金属元素からなる金属残留物を含有しているか又は含有していないものである。上記含フッ素重合体物は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の存在下に熔融混練を行った場合や、重合過程で過硫酸カリウム等のアルカリ金属元素を有する重合開始剤を用いた場合等においては、微量の金属残留物を含有していることがあるが、不安定末端基を安定化する目的で上記アルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素を積極的に添加する必要はない。本明細書において、上記「金属残留物」とは、アルカリ金属元素及び／若しくはアルカリ土類金属元素、又は、これらの金属元素を有する金属化合物を意味する。上記重合開始剤としては、過硫酸塩が好ましく、上記金属残留物を低減することができる点で、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

[0050] 上記含フッ素重合体物において、上記アルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素は、質量が上記含フッ素重合体物の2ppm以下であるものである。上記アルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素の濃度の好ましい上限は、1.5ppm、より好ましい上限は、1ppm、更に好ましい上限は、750ppb、特に好ましい上限は、350ppbである。上記アルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素の質量は、アルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素との両方を用いる場合、両者の合計の質量である。

本発明の含フッ素重合体物におけるアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素の質量は、含フッ素重合体のMFRが16(g/10分)以上であるとき、上記含フッ素重合体物の2ppm以下であることが好ましく、含フッ素重合体のMFRが10(g/10分)以上であるとき、上記含フッ素重合体物の1ppm以下であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体物におけるアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素の質量は、上記MFRの値によらず350ppb未満であることが好ましい。

上述したように本発明の含フッ素重合体製造方法によれば、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の不存在下であっても反応式(1)に示す末端基の安定化反応が十分に進行するので、上記金属残留物の濃度下限は、全く存在しない0ppmとすることができる。

上記アルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素の含有量は、原子吸光分析法により測定して得られた値である。

上記含フッ素重合体の例示及び好ましい重合組成は、含フッ素重合体(A)について上述したものと同一である。

- [0051] 本発明の含フッ素重合体物は、イエローインデックス[YI]が2以下でもよいが、-1以下であるものが好ましく、-5以下であることがより好ましく、-7以下であることが更に好ましい。

本発明の含フッ素重合体物は、YIが上記範囲内になる程度に着色が抑制されたものとなる。

上記YIは、ASTM D 1925に準拠して色差計(商品名:CM-3500d、ミノルタ社製)により得られる値である。

- [0052] 本発明の含フッ素重合体物は、揮発物質指数が25以下であるものが好ましい。25を超えると熔融加工時に発生する気泡や空隙が問題となる。上記揮発物質指数のより好ましい上限は、20であり、更に好ましい上限は、15である。

上記揮発物質指数は、国際公開第98/09784号パンフレット記載の方法により得られる値である。

- [0053] 本発明の含フッ素重合体及び本発明の含フッ素重合体物は、化学的不活性であり、良好な電気絶縁性、熱安定性及び強靱性を有し、例えば、ケーブル、ワイヤ等の被覆材、チューブ、フィルム、シート、フィラメント等の種々の成形品の製造に供することができる。

発明の効果

- [0054] 本発明の含フッ素重合体製造方法は、上述の構成よりなることから、末端基の安定

性が高く、成形性に優れた含フッ素重合体を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0055] 以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本明細書において使用しているパラメータの測定方法を以下に説明する。実施例及び比較例におけるデータは、下記測定方法で得られたものである。

[0056] (揮発物質指数:VI)

重合体を溶融成形したときに発生する揮発物質の量を評価する方法として、つぎに示す揮発物質指数(VI)が知られている(国際公開第98/09784号パンフレット参照)。

まず、重合体の試料10gを耐熱性の容器に入れ、380℃に保たれた高温ブロック中に入れて熱平衡を達成する。その後、60分間にわたり圧力変化を10分ごとに記録し、次式により揮発物質指数(VI)値を算出する。

$$\text{揮発物質指数} = (P_{40} - P_0) \times V / 10 / W$$

(式中、 P_0 及び P_{40} はそれぞれ高温ブロックに挿入前(P_0)及び挿入40分後(P_{40})の圧力(mmHg)であり、Vは容器の体積(ml)、Wは試料の質量(g)である。)

[0057] (末端基の定量)

$-\text{CF}_2\text{H}$ と $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 以外の末端基は米国特許第3,085,083号明細書、米国特許第4,675,380号各明細書、特開平4-20507号公報等に記載の赤外分光分析法により、末端基ごとに定量した。評価は、各末端基の個数を炭素原子 10^6 個あたりの個数で行った。

$-\text{CF}_2\text{H}$ 及び $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ は溶融NMRにて測定した。

[0058] (金属含有量測定)

ペレットを白金皿に2g秤量し、マッフル炉にて580℃で30分間樹脂を灰化した。0.1N塩酸20gで白金皿を洗浄し、洗浄液を原子吸光分析法(商品名:偏光ゼーマン原子吸光分光光度計Z-8100、日立製作所社製)にて分析した。

[0059] (着色度評価)

直径3cmのガラス容器に高さ1cmまでペレット又は粉末を入れ、上部蓋は白色、側

部は外部より光が進入しないように遮光し、色差計(商品名:CM-3500d、ミノルタ社製)により、ASTM D 1925に準拠してイエローインデックス[YI]を測定した。

[0060] (メルトフローレート[MFR])

メルトインデクサー(Kayness社製)を用い、内径2.09mm、長さ8mmのオリフィスより、ASTM D 1238に準拠して、温度372℃で、荷重5.0kgの条件下、10分間で流出共重合体の質量(g/10分間)を測定した。

[0061] (接着強度)

上述したようにストリップ試験を行い、被覆線から被覆部を剥離する際に要する力を測定した。

[0062] 実施例1

原料としては重合開始剤として過硫酸アンモニウムを用いて乳化重合により重合して得られた含フッ素共重合体を用いた。含フッ素共重合体の組成はテトラフルオロエチレン[TFE]単位86.5質量%、ヘキサフルオロプロピレン[HFP]単位12.5質量%、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)単位($\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$)1質量%であった。この含フッ素共重合体を硝酸により凝析、圧搾により脱水し、170℃にて4時間乾燥した。原料段階でのメルトフローレート[MFR]は25.5(g/10分)であった。

次いで含フッ素共重合体の末端基をメタノールによりメチルエステル化して得られた含フッ素重合体(A)を二軸スクルー型押出機(日本製鋼所製、軸径32mm、L/D=52.5)のホッパーに投入し熔融混練を行った。押出機の第1バレルは供給部、第2〜6バレルは熔融可塑化部、第7〜12バレルは安定化処理領域、第13〜15バレルはベント部(脱揮領域)とした。

第7バレルからは0.93kg/時間で空気を、第8バレルからは0.6kg/時間で水を混練機内に導入した。第13バレル、第14バレルにベント部を設け、第13バレルのベント部は開放、第14バレルのベント部の絶対圧力は0.05MPaに設定した。安定化処理領域の温度設定はすべて380℃、圧力は2〜3.8MPa、スクルー回転数は225rpm、原料の処理速度は15kg/時間であり、質量式定量フィーダーにて供給した。熔融押出し加工された含フッ素共重合体をストランドカットし、ペレット状の含フッ素重合体(B)を得た。

[0063] 実施例2

安定化处理領域(第7ー第12バレル)の温度を330℃、スクリー回転数を95rpmにし、混練機内に空気を導入しなかった以外は実施例1と同様に行った。

[0064] 実施例3

混練機内に空気を導入しなかった以外は実施例1と同様に行った。

[0065] 比較例1

含フッ素重合体(A)に対して炭酸カリウム[K_2CO_3]が15質量ppmになるように0.1質量%の炭酸カリウム[K_2CO_3]水溶液を加え、水分を蒸発させ押出機に投入し、空気の添加量を0.078kg/時間としたこと以外は実施例1と同様の方法で重合体を得た。

[0066] 比較例2

用いた原料の末端基をメチルエステル化しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で重合体を得た。

[0067] 参考例

実施例1で得られたペレット状の含フッ素重合体(B)に対してフッ素ガスを作用させた以外は同様の方法で重合体を得た。

以上の結果を表1に示す。

[0068] [表1]

	重合、乾燥後エ ステル化前	含フッ素重合体 (A)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	参考例
末端基数 (個/10 ⁶ 炭 素原子)	-COF	0	0	10	0	0	5	0
	-COOHモノマー	150	0	0	0	0	125	0
	-COOH会合体	450	0	10	0	0	270	0
	-CF=CF ₂	0	0	0	0	0	0	0
	-COOCH ₃	—	0	270	10	0	—	0
	-CF ₂ H	0	450	190	500	475	70	0
評価方法	揮発物指数	75	7	15	9	7	38	—
	総金属量	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	約14ppm	1ppm以下	1ppm以下
	イエローインデックス	—	-8	-5	2	-8	-3	—
	MFR(g/10分)	25.6	25	25.4	29.0	25.5	26	25.1
	接着強度(kg)	—	1.8	—	—	—	—	0.4

[0069] 表1から、実施例1は、アルカリ金属を用いなかったが、メチルエステル化した末端基の大部分が $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換され、アルカリ金属を用いた比較例1と同様に、不安定末端基を生じないことがわかった。また、実施例1は、フッ素ガスを作用させた参考例に比べて接着強度に優れることがわかった。

また、メチルエステル化した実施例1〜3は、エステル化しなかった比較例2に比べて溶融混練後における $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 等の不安定末端基の割合が少なく、揮発物質指数が低いことがわかった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の製造方法は、人体に危険なフッ素ガス等の除害設備等は必要とせず、含フッ素重合体の製造にあたってコスト面や環境面で有利であり、得られる含フッ素重合体を用いて成形する際、成形機に付着物が生じる可能性を大幅に低減し、ランニングコストの低減も望める。

図面の簡単な説明

[0071] [図1]図1は、ストリップ試験に用いる円柱孔を有する金属板の模式図である。

請求の範囲

- [1] 特定不安定末端基(P)を有する溶融加工可能な含フッ素重合体(A)を安定化处理領域を含む混練機内で溶融混練することにより前記特定不安定末端基(P)が $-CF_2H$ に変換されてなる含フッ素重合体(B)を製造する含フッ素重合体製造方法であつて、
前記特定不安定末端基(P)は、アルコキシカルボニル基、フルオロアルコキシカルボニル基及び／又はカルボキシル基4級窒素化合物塩であり、
前記溶融混練は、アルカリ金属元素若しくはアルカリ土類金属元素の不存在下又は存在下に行うものであり、
前記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素は、質量が溶融混練物の2ppm以下であり、
前記安定化处理領域内における溶融混練は、水存在下に行うものであることを特徴とする含フッ素重合体製造方法。
- [2] 安定化处理領域内における溶融混練は、更に、酸素ガスの存在下に行うものである請求項1記載の含フッ素重合体製造方法。
- [3] 混練機は、スクリー型押出機である請求項1又は2記載の含フッ素重合体製造方法。
- [4] スクリー型押出機は、二軸スクリー型押出機である請求項3記載の含フッ素重合体製造方法。
- [5] 安定化处理領域の設定温度は、280〜430℃である請求項1、2、3又は4記載の含フッ素重合体製造方法。
- [6] 請求項1、2、3、4又は5記載の含フッ素重合体製造方法によって製造されたことを特徴とする含フッ素重合体。
- [7] 含フッ素重合体からなる含フッ素重合体物であつて、
前記含フッ素重合体は、(1)テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド及びクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体からなる含フッ素共重合体、(2)クロロトリフルオロエチレン単独重合体、並びに／又は、(3)ビニリデンフルオライド単独重合体であり、

前記含フッ素共重合体は、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及び／若しくはエチレンを重合してなるか又はならないものであり、

前記含フッ素重合体は、ポリマー鎖末端が $-\text{CF}_2\text{H}$ 及び炭素原子 10^6 個あたり20個以下である不安定末端基(Q)であり、

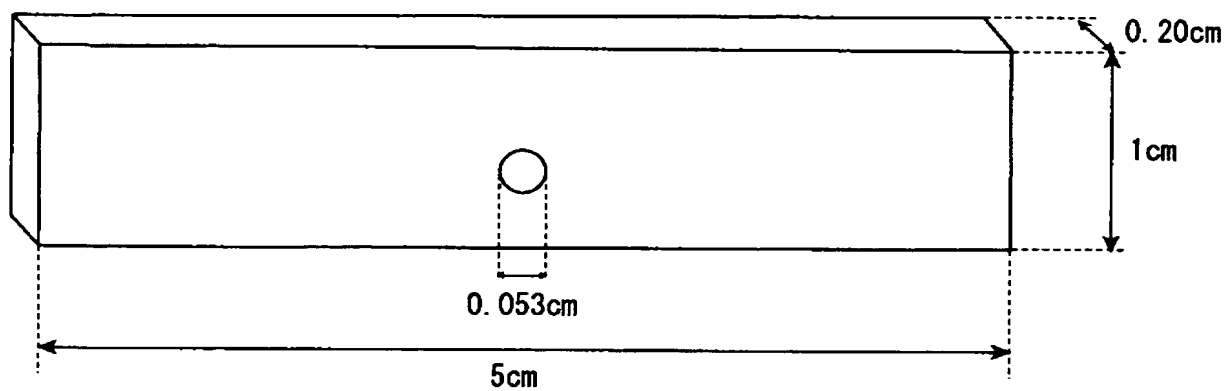
前記含フッ素重合体物は、更に、アルカリ金属元素及び／若しくはアルカリ土類金属元素からなる金属残留物を含有しているか又は含有していないものであり、

前記アルカリ金属元素及び／若しくはアルカリ土類金属元素は、質量が前記含フッ素重合体物の2ppm以下である

ことを特徴とする含フッ素重合体物。

- [8] 含フッ素重合体は、乳化重合により得られたものである請求項7記載の含フッ素重合体物。
- [9] 含フッ素重合体は、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとからなる含フッ素共重合体である請求項7又は8記載の含フッ素重合体物。
- [10] テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとからなる含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン単位75～95質量%、ヘキサフルオロプロピレン単位5～20質量%、及び、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位0～5質量%からなる含フッ素共重合体である請求項9記載の含フッ素重合体物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F8/00, C08F14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00, C08F14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	JP 2000-198813 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; Par. No. [0032]; example 1 & EP 1170303 A1 & US 6451962 B1 & WO 2000/26260 A1	1-5 6-10
Y	JP 3-500547 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 07 February, 1991 (07.02.91), Claims; page 5, upper left column, lines 9 to 19; page 6, lower right column, line 17 to page 7, upper left column, line 11 & EP 438395 B1 & WO 98/12240 A1	1-5
X	WO 01/18076 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 15 March, 2001 (15.03.01), Claims; example 1 & EP 1260526 A1	6-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2005 (07.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F8/00、C08F14/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F8/00、C08F14/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-198813 A (ダイキン工業株式会社) 2 000.07.18, 特許請求の範囲、【0032】段落、実施例1	1-5
X	& EP 1170303 A1 & US 6451962 B1 & WO 2000/26260 A1	6-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.03.2005	国際調査報告の発送日 22.3.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純	4 J 3 0 4 1
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-500547 A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー) 1991.02.07, 特許請求の範 囲、第5頁左上欄第9行から第19行、第6頁右下欄第17行から 第7頁左上欄第11行 & EP 438395 B1 & WO 89/12240 A1	1-5
X	WO 01/18076 A1 (ダイキン工業株式会社) 200 1.03.15, 特許請求の範囲、実施例1 & EP 1260526 A1	6-10